

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-084448

(43)Date of publication of application : 10.04.1991

(51)Int.Cl.

G01N 27/414
G01N 27/28

(21)Application number : 01-220241

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

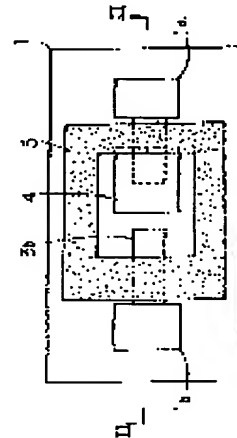
(22)Date of filing : 29.08.1989

(72)Inventor : HIRAKUNI SHOICHIRO
SHIMIZU AKIHIKO
MOCHIZUKI AKIHIKO

(54) PRODUCTION OF ION SENSOR, PRODUCTION OF SENSOR PLATE AND PRESERVING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize the output characteristics of the ion sensor by executing a stage for coating an electrode with an ion sensitive film in an atmosphere controlled to a prescribed relative humidity or below.
CONSTITUTION: After a dam body 5 is formed, the dam body is washed with tetrahydrofuran and pure water and is dried for 20 hours under the conditions of 100° C and vacuum by using a vacuum dryer. The dam body is then allowed to cool in a desiccator substd. with dry gaseous nitrogen and thereafter, the ion sensitive film 4 is formed in a closed box kept at $\leq 10\%$ humidity. The product having the ion sensitive film 4 formed in such a manner is hermetically preserved in the atmosphere kept at $\leq 10\%$ humidity. As a result, the influence of moisture on the ion sensitive film 4 at the time of production and the influence of moisture on the ion sensitive film 4 and the electrode at the time of preservation are eliminated and the characteristics thereof are stabilized.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Jan 10, 11 Y

25/11 1991 10/20

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-84448

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月10日

G 01 N 27/414
27/28

R

7235-2G
7235-2G
7235-2G

G 01 N 27/30

3 0 1

P

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 イオンセンサの製造方法、センサプレートの製造方法及びこれらの保存方法

⑯ 特 願 平1-220241

⑰ 出 願 平1(1989)8月29日

⑱ 発 明 者	平 國 正 一 郎	東京都台東区上野6丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑲ 発 明 者	清 水 明 彦	東京都台東区上野6丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑲ 発 明 者	望 月 明 彦	東京都台東区上野6丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑳ 出 願 人	太陽誘電株式会社	東京都台東区上野6丁目16番20号	
㉑ 代 理 人	弁理士 佐 野 忠		

明 細 書

1. 発明の名称

イオンセンサの製造方法、センサプレートの製造方法及びこれらの保存方法

2. 特許請求の範囲

(1) イオン感応膜を被覆した電極を用いて検体液の感応値を電界効果型半導体で検出できるようにしたイオンセンサの製造方法において、上記イオン感応膜を電極に被覆する工程を相対湿度10%以下に制御した雰囲気内で行うことを特徴とするイオンセンサの製造方法。

(2) 請求項1記載のイオンセンサを相対湿度10%以下の雰囲気中に密閉保存することを特徴とするイオンセンサの保存方法。

(3) 電界効果型半導体の基板とは別体の絶縁性基板上に該電界効果型半導体のゲート電極と接続して使用する分離ゲート電極と、分離比較電極を設け、上記分離ゲート電極にイオン感応膜を設けて独立部品としたセンサプレートの製造方法において、上記イオン感応膜を電極に被覆する工程を

相対湿度10%以下に制御した雰囲気内で行うことを特徴とするセンサプレートの製造方法。

(4) 請求項3記載のセンサプレートを相対湿度10%以下の雰囲気中に密閉保存することを特徴とするセンサプレートの保存方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、出力特性のバラツキを少なくしたイオンセンサ及びその部品のセンサプレートの製造方法並びにこれらの保存方法に関する。

(従来の技術)

イオンセンサは、検体液中のイオン濃度を測定するためのものであり、半導体に形成された電界効果型トランジスタ(FET)のゲート電極上にイオン感応膜を形成した、いわゆるイオン感応性電界効果型トランジスタ(ISFET)と呼ばれるものである。このISFETは、イオン感応膜に検体液を接触させると、イオン感応膜と溶液との界面に生じる電界の変化に応じて半導体表面近傍の電導度が変化することを利用し、これを外部回路で検出で

きるようにしたものである。

このISFETには、FETを形成した半導体基板上ではなく、別の絶縁性基板上に分離ゲート電極を設けこれにイオン感応膜を設け、さらに分離比較電極を相対して設けて独立部品とし、これをFETに接続して使用する、いわゆる分離ゲート型ISFETも知られている。

このような分離ゲート型ISFETイオンセンサのイオン感応部は、絶縁性基板、例えばガラス・エポキシ樹脂基板上に厚さ $35\mu\text{m}$ の銅箔を接着したいわゆるプリント配線用基板を、ホトリソグラフィック法等により所定形状の銅導電パターンにエッチングし、ついで市販の厚付け用銀メッキ浴等を用いて電解メッキし、その表面に数 μm ～ $20\mu\text{m}$ 程度の厚さに銀層を形成し、さらに塩酸溶液あるいは塩化ナトリウム溶液中に浸漬し、電解化成処理をすることにより銀層表面に数 μm の塩化銀層を形成する。ついで、表層部に銀層と塩化銀層の積層構造を設けた電極を囲むように絶縁性樹脂、例えばエポキシ樹脂で堤体を形成した後、イオン

フォアと呼ばれる大環状化合物やイオン交換樹脂等を含むイオン感応膜を形成したものであり、この構造は先の出願で提案した。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記のイオン感応部を構成する銀層と塩化銀層の積層構造の電極や、この上に被覆されるイオン感応膜は水分に対して敏感であり、吸湿により特性のバラツキが大きくなることがある。ところが、従来は大気中で上記イオン感応膜を電極に被覆する工程の作業を行っていたため、作業日の湿度、その作業に要する時間等により、イオンセンサとして使用された場合の出力にバラツキを生じていた。

また、上記イオン感応部をFETと同じ基板上に一体に形成したイオンセンサ、あるいはイオン感応部からなる部分を上記したようにFETから独立した部品のセンサプレートとして作成し、FET等と接続して使用する場合、いずれの場合も、イオンセンサ又はセンサプレートとして製造されてから使用されるまでには保存時間があり、この保存を

大気中に開放した状態で行うと、イオン感応膜が吸湿し、その特性が変化し、イオンセンサとして使用された場合にその出力にバラツキが生じることになる。

このようにイオンセンサやその部品の製造条件、保存条件その他の原因により、イオンセンサとして使用した場合に、同じイオン濃度に対する出力に差異が生じ、一定のイオン濃度であるにもかかわらず、一定の出力が得られないことが多い。そのため、個々のイオンセンサについて校正した後使用することが行われている。

その校正方法は、イオンセンサを出力回路装置に接続した後、予め定められた2つの異なる溶液を用意し、一方のイオン濃度溶液中にイオンセンサを浸漬し、その出力を読み取る。その値が所定の標準値と相違すると、出力回路装置の回路定数を調整し、標準の出力の値と一致させる。ついで、他のイオン濃度の溶液中にイオンセンサを浸漬し、上記と同様に出力値がそのイオン濃度に対応する標準値と一致するように回路定数を調整する。そ

の後再度上記一方のイオン濃度溶液にイオンセンサを浸漬し、出力値が対応する標準値と異なれば、再度上記と同様にして回路定数を調整し、さらに他のイオン濃度についてもこれを行い、それぞれのイオン濃度に対する出力値が標準値になるまで校正を繰り返す。

このような校正作業は、工程が多く、作業が煩わしく、また労力と手間がかかり、イオンセンサとして使用しにくいものであった。

本発明の目的は、イオン感応膜がその製造時やこのイオン感応膜を有する製品の保存時、また、電極が製品保存時に周囲の雰囲気湿度に影響されないで一定の特性に制御され、イオン感応膜の吸湿性の点で校正を必要とすることがないようなイオンセンサの製造方法、センサプレートの製造方法及びこれらの保存方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記課題を解決するために、イオン感応膜を被覆した電極を用いて検体液の感応値を電界効果型半導体で検出できるようにしたイオン

センサの製造方法において、上記イオン感応膜を電極に被覆する工程を相対湿度10%以下に制御した雰囲気内で行うことを特徴とするイオンセンサの製造方法及びこのイオンセンサを相対湿度10%以下の雰囲気中に密閉保存することとを特徴とするイオンセンサの保存方法を提供するものである。

また、電界効果型半導体の基板とは別体の絶縁性基板上に該電界効果型半導体のゲート電極と接続して使用する分離ゲート電極と、分離比較電極を設け、上記分離ゲート電極にイオン感応膜を設けて独立部品としたセンサプレートの製造方法において、上記イオン感応膜を電極に被覆する工程を相対湿度10%以下に制御した雰囲気内で行うことを特徴とするセンサプレートの製造方法及びこのセンサプレートを相対湿度10%以下の雰囲気中に密閉保存することとを特徴とするセンサプレートの保存方法を提供するものである。

〔作用〕

イオン感応膜を電極に被覆する工程及びこのイオン感応膜を有する製品の保存を低湿度雰囲気中

で行ったので、製造時のイオン感応膜に対する水分の影響、保存時のイオン感応膜及び電極に対する水分の影響を排除することができ、その特性を一定化させることができる。

〔実施例〕

次に本発明の実施例を第1図及び第2図に基づいて説明する。

紙ポリエステル基板1に接着された銅箔をホトグラフィック法によりパターンニングし、 $2\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーによって研磨し、鏡面（触針膜厚計（テンコール社製）膜表面プロファイラ（アルファステップ200）により測定した表面粗さ 200nm ）に仕上げ、所定形状の銅電極1a、1bを形成した。

次に 1g/l 含有する市販のシアン系銀ストライク・メッキ浴と定電流電源を用いて、上記銅電極1a、1bを陰極、白金メッキチタンメッシュを陽極とし、陰極電流密度が 0.5A/dm^2 になるようにセットした状態で、5秒間上記基板を浴中に浸漬し、取り出した後水洗した。

ついで銀 20g/l 含有する市販のシアン系電解銀光沢メッキ液に温度 50°C に保持したまま浸漬し、上記銅電極1a、1bを陰極、白金メッキチタンメッシュを陽極とし、陰極電流密度 12A/dm^2 で1分30秒間電解メッキを施し、銅電極1a、1bにそれぞれ厚さ $15\mu\text{m}$ の銀層2a、2bを形成した。

その後、 0.1N 規定の塩酸（HCl）中で、上記基板を陽極、白金メッキしたチタンメッシュ電極を陰極とし、陽極電流密度 0.23A/dm^2 で2分40秒間電解処理し、銀層2a、2bの表面に塩化銀層3a、3bを形成した。

上記塩化銀層3a、塩化銀電極3bとを囲むように、エポキシ樹脂の絶縁物で塊体5を形成した後、テトラヒドロフラン、純水で洗浄し、真空乾燥機を用いて 100°C 、真空（ -760mmHg ）の条件で20時間乾燥させた。その後乾燥窒素ガス置換したデシケータ中で放冷した。

放冷後、湿度を10%以下に保ったクローズボックス中で、塩化ビニル—酢酸ビニル系共重合体を含有する樹脂液を上記塩化銀層3a上に塗布し、乾

燥してイオン感応膜4を形成した。

このようにしてセンサプレートが作成されたが、このセンサプレートを外気と遮断するため乾燥窒素ガスを封入したアルミバック内にシリカゲルを同封して密封した。この密封方法については接着剤を使用しても良く、またアルミ箔にポリエチレンをラミネートした複合材によりアルミバックを作成し、熱シールしても良い。

このようにして、80個のセンサプレートを作成した。これらのセンサプレートは、イオン感応膜を設けた電極を分離ゲートとし、これを図示省略したPBTのゲート電極と接続し、一方分離比較電極の示す電位を基準値として、PBTを出力回路装置に接続し、上記塊体の内側部に検対液を滴下することにより、その含有イオン濃度をイオンセンサの出力値として測定することができる。

上記密封保存されたセンサプレートを使用直前に開封し、上記のように回路を形成したイオンセンサにカリウムイオン濃度 1mM 、 3mM 、 10mM 、 30mM の溶液を滴下し、それぞれの出力を測定し、出

力値がイオン濃度の対数と直線関係になることを確認する。その後、センサプレートをPBTから分離し、以下同様に79個のそれぞれのセンサプレートを上記と同様に接続してこれらセンサプレートを用いたイオンセンサについて同様の測定を行った。これらの出力値のうち、カリウムイオン濃度10mMの溶液を検体液とした時の出力値を取り出し、統計的に処理し、その標準偏差を求め、表に示す。

比較例

上記実施例1において、堤体5を形成した後、テトラヒドロフラン、純水で洗浄し、乾燥機を用いて100℃で、常圧で30分間乾燥させ、真空デシケータ中、減圧状態で一夜放冷し、相対湿度60%の大気中で、イオン感応膜を形成した以外は同様にしてセンサプレートを作成し、これをアルミバック中に保存せず、そのまま空气中に放置した。これを80個作成して空气中に放置し、それぞれを上記実施例と同様に用いて測定し、出力値の標準偏差を求め、その結果を表に示す。

	出力値の標準偏差(mV)
実施例	0.90
比較例	4.50

(発明の効果)

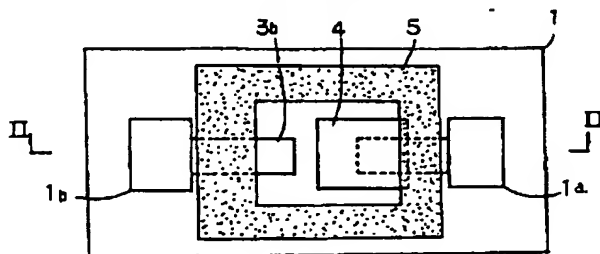
本発明によれば、イオン感応膜を電極に被覆する工程やこのイオン感応膜を有する製品の保存を相対湿度10%以下の低湿度雰囲気中でおこなったので、イオン感応膜の水分に対する影響を排除し、また、製品保存中の電極に対する水分の影響を排除することができ、周囲の雰囲気に影響されない安定したイオンセンサの出力特性が得られる。これにより、校正の必要性を少なくすることができる。

4. 図面の簡単な説明。

第1図は本発明の一実施例のセンサプレートの平面図、第2図はそのII-II断面図である。

图中、1は基板、2a、2bは銀層、3a、3bは塩化銀層、4はイオン感応膜、5は堤体である。

第1図



第2図

